

日本国特許庁

03.03.00

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

— F J U

#5

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 2月 5日

出願番号

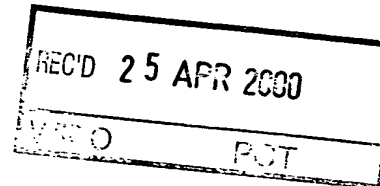
Application Number:

平成11年特許願第028260号

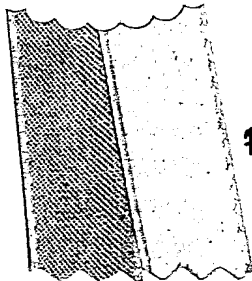
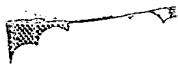
出願人

Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

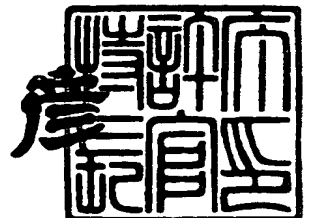


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3023189

【書類名】 特許願

【整理番号】 TKS-3780

【提出日】 平成11年 2月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 65/00  
C07F 7/18

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8

    【氏名】 安藤 克浩

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8

    【氏名】 稲家 徹

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8

    【氏名】 日下部 正人

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8

    【氏名】 岩切 浩

【特許出願人】

    【識別番号】 000000941

    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

    【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005027

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

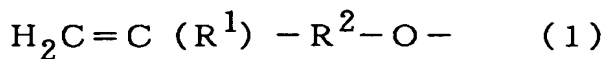
【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

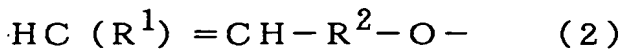
【請求項 1】 (I) 各分子鎖末端に対する反応性ケイ素基の導入率が平均して 85% 以上であることを特徴とする反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体、及び (II) エポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】 反応性ケイ素基の導入方法が、

(a) 1 分子中に一般式 (1) :

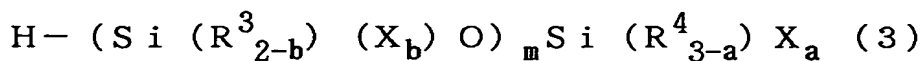


(式中  $\text{R}^1$  は炭素数 10 以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$  は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の 2 価の有機基) または一般式 (2) :



(式中  $\text{R}^1$  は炭素数 10 以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$  は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の 2 価の有機基) で示される不飽和基を末端に有するポリオキシアルキレン重合体と、

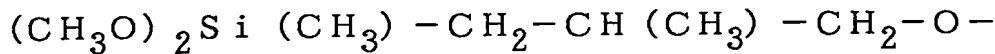
(b) 一般式 (3) :



(式中  $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  はいずれも炭素数 1 から 20 のアルキル基、炭素数 6 から 20 のアリール基、炭素数 7 から 20 のアラルキル基または  $(\text{R}')_3\text{SiO}-$  で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^3$  または  $\text{R}^4$  が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで  $\text{R}'$  は炭素数 1 から 20 の一価の炭化水素基であり 3 個の  $\text{R}'$  は同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{X}$  は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{X}$  が二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$  は 0、1、2 または 3 を、 $b$  は 0、1、または 2 をそれぞれ示す。また  $m$  個の  $-\text{Si}(\text{R}^3_{2-b})(\text{X}_b)-\text{O}-$  基における  $b$  は異なってもよい。 $m$  は 0 から 19 の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$  を満足するものとする。) で示される反応性ケイ素基含有化合物とを、(c) VII I 族遷移金属触媒の存在下で反応させる方法により得られる請

求項 1 記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 (I) 成分である反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の末端が次式で表される請求項 1 又は 2 記載の硬化性樹脂組成物。



【請求項 4】 更に、エポキシ基と反応し得る官能基を分子中に含有する反応性ケイ素基含有化合物、又はエポキシ基と反応性ケイ素基とを分子中に含有する反応性ケイ素基含有化合物が配合された請求項 1～3 記載の硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、接着剤、コーティング剤等の種々の分野において広く使用することができる、強靱でかつ高い接着強度を有する硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ樹脂は、各種成形材料、接着剤、塗料、合板、積層板等の幅広い用途に使用されているが、硬化物が脆い為に接着剤等に使用した場合、剥離強度が小さいという欠点があった。

【0003】

これに対し、エポキシ樹脂へ常温硬化後ゴム状弾性体となる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体をブレンドした組成物の使用により、硬化物の脆さおよび剥離接着強度が向上することが提案されている（例えば、特開昭 61-268720 号）。

【0004】

しかしながら、該組成物では硬化物の引張り強度や引張り剪断接着強さが、エポキシ樹脂単独硬化物に比べ劣ることから、高い強度が必要な用途にはこれまで用いることができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体とエポキシ樹脂のブレンド硬化物の強靱性、高剥離強度を維持し、かつ硬化物の引張り強度や引張り剪断接着強さが向上した組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

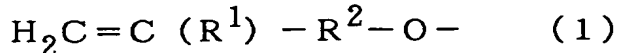
すなわち本発明は、

(I) 各分子鎖末端に対する反応性ケイ素基の導入率が平均して85%以上であることを特徴とする反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体、及び (II) エポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物に関する。

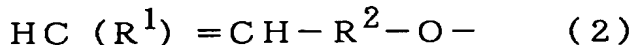
【0007】

好ましい実施態様としては、反応性ケイ素基の導入方法が、

(a) 1分子中に一般式(1)：

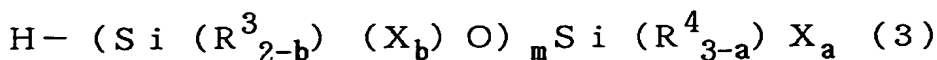


(式中 $\text{R}^1$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)または一般式(2)：



(式中 $\text{R}^1$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)で示される不飽和基を末端に有するポリオキシアルキレン重合体と、

(b) 一般式(3)：

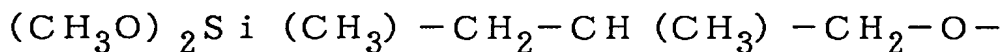


(式中 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ はいずれも炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^3$ または $\text{R}^4$ が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで $\text{R}'$ は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個の $\text{R}'$ は同一であってもよく、異なってもよい。 $\text{X}$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $\text{X}$ が二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は0、1、2または3を、

b は 0、1、または 2 をそれぞれ示す。また m 個の  $-\text{Si}(\text{R}^3_{2-b})(\text{X}_b)-$  O-基における b は異なってもよい。m は 0 から 19 の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$  を満足するものとする。) で示される反応性ケイ素基含有化合物とを、(c) V I I I 族遷移金属触媒の存在下で反応させる方法により得られる前記硬化性樹脂組成物に関する。

## 【0008】

更に好ましい実施態様としては、(I) 成分である反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の末端が次式で表される前記硬化性樹脂組成物に関する。



更に好ましい実施態様としては、更に、エポキシ基と反応し得る官能基を分子中に含有する反応性ケイ素基含有化合物、又はエポキシ基と反応性ケイ素基とを分子中に含有する反応性ケイ素基含有化合物が配合された前記硬化性樹脂組成物に関する。

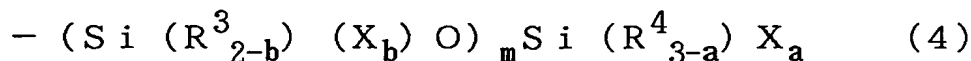
## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

本発明の目的は、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体とエポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物において、前者の各分子鎖末端に対する反応性ケイ素基の導入率を平均 85% 以上とすることにより達成される。

## 【0010】

本発明に使用される (I) 成分の反応性ケイ素基としては、特に限定されるものではないが、代表的なものを示すと、例えば一般式 (4) で表わされる基が挙げられる。



(式中  $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  はいずれも炭素数 1 から 20 のアルキル基、炭素数 6 から 20 のアリール基、炭素数 7 から 20 のアラルキル基または  $(\text{R}')_3\text{SiO}-$  で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^3$  または  $\text{R}^4$  が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで  $\text{R}'$  は炭素数 1 から 20 の一価の炭化水素基であり 3 個の  $\text{R}'$  は同一であってもよく、異なってもよい。X は水酸基または加水分解性基を示し、X が二個以上存在する時、そ

れらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2または3を、bは0、1、または2をそれぞれ示す。またm個の $-Si(R^{3}_{2-b})(X_b)-O-$ 基におけるbは異なってもよい。mは0から19の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする。)

上記Xのうちの加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であれば良い。具体的には例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、加水分解性が穏やかで取扱やすいという点でメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

#### 【0011】

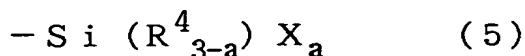
この水酸基や加水分解性基は1個のケイ素原子に1～3個結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1から5であるのが好ましい。水酸基や加水分解性基が反応性ケイ素基中に2個以上存在する場合には、それらは同一であっても良く、異なってもよい。

#### 【0012】

反応性ケイ素基中のケイ素原子の数は1個でもよく2個以上でもよいが、シロキサン結合等によりケイ素原子の連結された反応性ケイ素基の場合には20個程度でもよい。

#### 【0013】

なお、下記一般式(5)で表される反応性ケイ素基が入手が容易であるため好ましい。



(式中 $R^4$ 、X、aは前記と同じ。)

また上記一般式(4)または(5)における $R^3$ 、および $R^4$ の具体例としては、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、 $R'$ がメチル基やフェニル基等である $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基などが挙げられる。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R'$ としてはメチル基が特に好ましい。

## 【0014】

本発明においては、(4) 或いは (5) 式で例示される反応性ケイ素基の導入率が、各分子末端に対し平均して85%以上であることを特徴とする。反応性ケイ素基の導入率が85%以上であることにより、本発明の目的である強靱性、高剥離強度を維持し、かつ硬化物の引張り強度や引張り剪断接着強さを向上できる。反応性ケイ素基導入率は、好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上であることが望ましい。反応性ケイ素基の数は、1分子当り1個以上あれば良いが、十分な硬化性を得るという点では平均1.5~4個が好ましい。(I)成分である反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体は単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

## 【0015】

本発明に使用される(I)成分のポリオキシアルキレン重合体の主鎖構造としては、 $-R-O-$ で示される構造を繰り返し単位とする重合体であればよく、このとき、Rは炭素数1から20の2価の有機基であればよい。また、繰り返し単位の全てが同一である単独重合体であっても良く、2つ以上の種類の繰り返し単位を含む共重合体であっても良い。さらに、主鎖中に分岐構造を有していても良い。

## 【0016】

Rの具体例としては、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH(C_2H_5)CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等が挙げられる。Rとしては特に $-CH(CH_3)CH_2-$ が好ましい。

## 【0017】

(I)成分のポリオキシアルキレン重合体の主鎖骨格は、例えば開始剤と触媒の存在下、モノエポキシドを開環重合することによって得られる。

## 【0018】

開始剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、メタリルアルコール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、ポリブタジエンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール



、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレントリオール、ポリプロピレンテトラオール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の2価アルコールや多価アルコール、水酸基を有する各種のオリゴマー等が挙げられる。

【0019】

モノエポキシドの具体例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、 $\alpha$ -ブチレンオキシド、 $\beta$ -ブチレンオキシド、ヘキセンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、 $\alpha$ -メチルスチレンオキシド等のアルキレンオキシド類や、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、アリルグリシジルエーテル類、アリールグリシジルエーテル類等が挙げられる。

【0020】

触媒としてはKOH、NaOH等のアルカリ触媒、トリフルオロボラン-エーテラート等の酸性触媒、アルミノポルフィリン金属錯体やシアン化コバルト亜鉛-グライム錯体触媒等の複合金属シアン化物錯体触媒等の既に公知のものが用いられる。特に副反応が少ない複合金属シアン化物錯体触媒の使用が好ましいがそれ以外のものであってもよい。

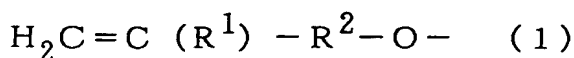
【0021】

この他、ポリオキシアルキレン重合体の主鎖骨格は、水酸基末端ポリオキシアルキレン重合体を塩基性化合物、例えばKOH、NaOH、 $\text{KOCH}_3$ 、 $\text{NaOCH}_3$ 等の存在下、2官能以上のハロゲン化アルキル、例えば $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{Br}_2$ 等による鎖延長等によっても得ることができる。

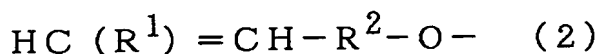
【0022】

本発明の(I)成分であるポリオキシアルキレン重合体の製造法としては、特に限定されず、種々の方法を用いることができる。特に、

(a) 1分子中に一般式(1)：

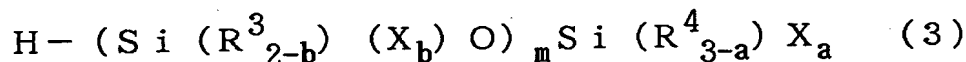


または一般式(2)：



(式中 $\text{R}^1$ は炭素数10以下の炭化水素基、 $\text{R}^2$ は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基)で示される不飽和基を末端に有するポリオキシアルキレン重合体と、

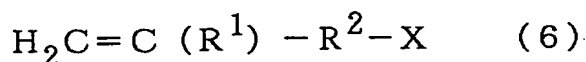
(b) 一般式(3) :



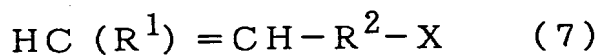
(式中 $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{X}$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $m$ は前記と同じ。)で示される反応性ケイ素基含有化合物とを、(c) V I I I 族遷移金属触媒の存在下で反応させる方法が、分子末端に平均して85%以上の反応性ケイ素基を導入できるという点で好ましい。

### 【0023】

(a) 成分である末端に(1)または(2)で示される不飽和基を有するポリオキシアルキレン重合体の製造法としては、従来公知の方法を用いればよく、例えば水酸基末端ポリオキシアルキレン重合体に不飽和結合を有する化合物を反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法等が挙げられる。例えばエーテル結合により不飽和基を導入する場合は、ポリオキシアルキレン重合体の水酸基末端のメタルオキシ化により $-\text{OM}$  ( $\text{M}$ は $\text{Na}$ または $\text{K}$ 等)を生成した後、一般式(6) :



または一般式(7) :



(式中 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ は前記と同じ。)で示される不飽和基含有化合物を反応させる方法が挙げられる。

### 【0024】

更に(6)、(7)を詳細に説明すると、 $\text{R}^1$ としては例えば直鎖アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、分岐アルキル基、例えばイソプロピル、イソブチル、イソペンチル、イソヘキシルやアリール基、例えばフェニル基等を示すことができ、1種類のみであっても、複数の種類の混合物であっても良い。さらに反応

性の点からは、メチル基が特に好ましい。 $R^2$ は炭素数1から20の2価の有機基で、例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 、 $-\text{C}_7\text{H}_{14}-$ 、 $-\text{C}_8\text{H}_{16}-$ 、 $-\text{C}_9\text{H}_{18}-$ 、 $-\text{C}_{10}\text{H}_{20}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ 等の基が例示される。合成が容易である点で $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ が好ましい。更に、原料入手の容易さから、 $-\text{CH}_2-$ が特に好ましい。

## 【0025】

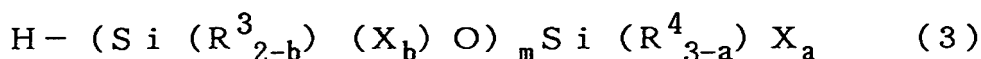
一般式(6)または(7)で示される不飽和基含有化合物の具体例としては、例えば、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2-\text{Br}$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Br}$ 等が挙げられ、特に、反応性の点から、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 、 $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ が好ましい。更に、原料入手、および合成の容易さから、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{Cl}$ が特に好ましい。

## 【0026】

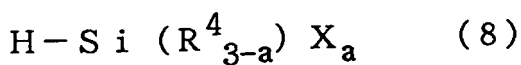
不飽和基の導入方法としては、これ以外に $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ 基や $\text{HC}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 基等を有するイソシアネート化合物、カルボン酸、エポキシ化合物を用いることもできる。

## 【0027】

本発明の(b)成分である反応性ケイ素基含有化合物としては、上記水酸基や加水分解性基と結合したケイ素基を分子内に1個以上有し、かつ1個以上のSi-H基を分子内に有している化合物であればよい。代表的なものを示すと、例えば一般式(3)：



で表わされる化合物が挙げられるが、特に一般式(8)：



で表わされる化合物が入手性の点から好ましい。

(式中  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{X}$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $m$  は前記と同じ。)

一般式 (3) または (8) の化合物を具体的に例示するならば、トリクロルシラン、メチルジクロルシラン、ジメチルクロルシラン、フェニルジクロルシラン、トリメチルシロキシメチルクロルシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1-ブロモジシロキサンの如きハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、トリメチルシロキシメチルメトキシシラン、トリメチルシロキシジエトキシシランの如きアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシラン、トリアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシラン、トリメチルシロキシジアセトキシシランの如きアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシラン、ビス(ジエチルケトキシメート)トリメチルシロキシシラン、ビス(メチルエチルケトキシメート)メチルシラン、トリス(アセトキシメート)シランの如きケトキシメートシラン類；メチルイソプロペニルオキシシランの如きアルケニルオキシシラン類などが挙げられる。これらの内、特にアルコキシシラン類が好ましく、アルコキシ基の中でもメトキシ基が特に好ましい。

#### 【0028】

本発明の (C) 成分である V I I I 族遷移金属触媒としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウム及びニッケル等の V I I I 族遷移金属元素から選ばれた金属錯体触媒等が有効に使用される。例えば、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、 $\text{Pt}$ メタル、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2$  等のような化合物が使用できるが、ヒドロシリル化の反応性の点から、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体のいずれかであることが特に好ましい。ここでいう白金-ビニルシロキサン錯体とは、白金原子に対し、配位子として分子内にビニル基を有する、シロキサン、ポリシロ

キサン、環状シロキサンが配位している化合物の総称であり、上記配位子の具体例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。白金-オレフィン錯体のオレフィン配位子の具体例は1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、1, 11-ドデカジエン、1, 5-シクロオクタジエン等が挙げられる。上記配位子の中でも1, 9-デカジエンが特に好ましい。

#### 【0029】

なお、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体については特公平8-9006号に開示されている。

#### 【0030】

触媒使用量としては特に制限は無いが、通常、アルケニル基1モルに対して白金触媒を $10^{-1}$ から $10^{-8}$ モル使用することが好ましく、更に好ましくは $10^{-3}$ から $10^{-6}$ モルの範囲で使用することができる。触媒の量が少ない場合はヒドロシリル化反応が十分に進行しない可能性がある。また、触媒量が多すぎると触媒消費によるコストの負担が増えたり、製品への残留触媒が増えるなどの問題がある。

#### 【0031】

ヒドロシリル化反応は、通常10～150℃、好ましくは20～120℃、さらに好ましくは40～100℃の範囲とするのが好適であり、反応温度の調節、反応系の粘度の調整などの必要に応じて、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの溶剤を用いることができる。

#### 【0032】

ヒドロシリル化反応の触媒としては、これ以外にも $AlCl_3$ や $TiCl_4$ 等も使用することができる。

#### 【0033】

ヒドロシリル化反応の反応促進という点では、酸素の使用による触媒の再活性化（特開平8-283339）や硫黄添加を行うのが好ましい。硫黄の添加は高

価な白金触媒の増量などに伴うコストアップや残留触媒の除去などの問題を起こさず製造時間の短縮を可能とし製造コスト削減、さらには生産性のアップに寄与する。硫黄化合物としては硫黄単体、チオール、スルフィド、スルホキシド、スルホン、チオケトン等が挙げられ、特に硫黄が好ましいがこれに限定されるものではない。液相反応系に硫黄化合物を添加するには、例えば反応液や溶媒の一部にあらかじめ硫黄化合物を溶解混合してから全体に一樣に分散することができる。例えばトルエン、ヘキサン、キシレンなどの有機溶媒に硫黄化合物を溶解してから添加することができる。

#### 【0034】

硫黄化合物の添加量については、例えばその量が金属触媒モル数を基準として0.1～10倍量、もしくはアルケニル基のモル数を基準として0.002～0.1倍量、あるいは反応液全重量を基準として1～500ppmであるような範囲で設定することができる。添加量が少ないと本発明の効果が十分に達成されない場合がある。硫黄化合物の量が多すぎる場合には触媒活性を低下させたり、反応を阻害するような問題が起こる場合もあり、添加量を適切に選定することが好ましい。

#### 【0035】

ヒドロシリル化反応は無溶媒系でも、溶媒存在下でも行うことができる。ヒドロシリル化反応の溶媒としては、通常、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、エステル類を用いることができるが、ヘプタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンを用いることが好ましい。

#### 【0036】

ヒドロシリル化反応において、ヒドロシリル化反応を行う際の反応器気相部は、窒素やヘリウムなどの不活性ガスのみからなってもよいし、酸素等が存在してもよい。ヒドロシリル化反応を行う際には、可燃性物質取扱いの安全性の観点から反応器気相部は窒素やヘリウムなどの不活性ガスの存在下で実施することができる。しかしながら、反応器気相部を窒素やヘリウムなどの不活性ガスの存在下で行った場合には、ヒドロシリル化の反応系条件によっては反応速度が低下する場合もある。

【 0 0 3 7 】

ヒドロシリル化反応では、反応器気相部の酸素濃度を爆発性混合組成を回避する値に設定することにより、酸素存在下で安全にヒドロシリル化反応を促進することができる。反応器気相部の酸素濃度は、例えば 0. 5 ～ 1 0 % とすることができる。

【 0 0 3 8 】

さらにヒドロシリル化反応においてポリエーテルオリゴマー、反応溶媒が酸素により酸化されることを抑制するために、酸化防止剤の存在下でヒドロシリル化反応を行うことができる。酸化防止剤としては、ラジカル連鎖禁止剤の機能を有するフェノール系酸化防止剤、例えば 2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンなどを用いることができる。同様のラジカル連鎖禁止剤としてアミン系酸化防止剤、例えばフェニル-β-ナフチルアミン、α-ナフチルアミン、N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンなどを用いることもできるがこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 9 】

このようにして合成されたポリオキシアлкレン重合体の反応性ケイ素基はポリエーテルオリゴマーの各分子鎖末端に対し、平均して少なくとも 0. 1 個存在するのがよく、硬化性の点からは好ましくは 0. 5 から 5 個存在するのがよい。さらに好ましくは、0. 8 から 2 個存在するのがよい。良好なゴム弾性挙動を示す硬化物が得られる点からは、0. 9 から 1 個存在するのが特によい。重合体 1 分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が 1 個未満になると硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。

【 0 0 4 0 】

上記(I)成分に用いるポリオキシアルキレン重合体は単独で使用してもよいし、2種以上併用してもよい。

#### 【0041】

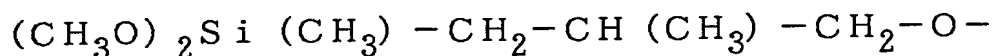
反応性ケイ素基の導入率を測定する方法としては種々の方法が考えられるが、現在のところNMRスペクトルにより、反応性ケイ素基の導入された末端と導入されなかった末端の積分値を比較することで正確な値を得ることができる。

#### 【0042】

本発明(I)成分の各分子鎖末端に対する反応性ケイ素基の導入率は平均して85%以上であるが、より優れた物性発現のためには90%以上が必要で、更に優れた物性を得るには95%であることが好ましい。

#### 【0043】

また本発明の(I)成分である反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の末端が次式で表される硬化性樹脂組成物が特に更に好ましい。



ポリオキシアルキレン重合体の分子量には特に制限はないが、GPCにおけるポリスチレン換算での数平均分子量が1,000から100,000であることが好ましい。数平均分子量が1,000以下では得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の硬化物が脆くなり、100,000以上では官能基濃度が低くなりすぎ、硬化速度が低下する、また、ポリマーの粘度が高くなりすぎ、取扱いが困難となるため好ましくない。さらに、数平均分子量が1,000から50,000であることが、得られる反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体の粘度の点から好ましく、5,000~50,000であることが機械物性発現上特に好ましい。

#### 【0044】

更に(I)成分として反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体の変性体を用いることもできる。代表的な変性体としては、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体存在下に、下記一般式(9)で表される炭素数1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーおよび(又は)下記一般式(10)で表される炭素数10以上のアルキル基を有する(メ



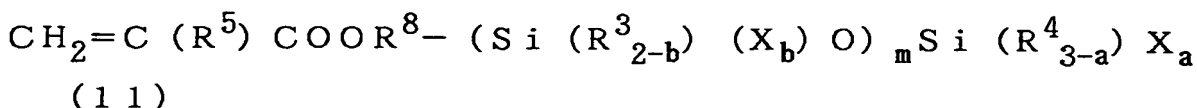
タ) アクリル酸アクリルエステルモノマーおよび (又は) 下記一般式(11)で表される反応性ケイ素基含有 (メタ) アクリル酸アルキルエステルモノマーの混合物を重合して得られるものである。この他 (9)、(10)、(11) の重合物を反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体とブレンドしたものも使用することができる。



(式中  $\text{R}^5$  は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^6$  は炭素数1から8のアルキル基を示す)



(式中  $\text{R}^5$  は前記に同じ。 $\text{R}^7$  は炭素数10以上のアルキル基を示す)



(式中  $\text{R}^5$  は前記に同じ。 $\text{R}^8$  は炭素数1~6の2価のアルキレン基を示す。

$\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{X}$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $m$  は前記と同じ。)

前記一般式(9)の  $\text{R}^6$  としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、2-エチルヘキシル基などの炭素数1~8、好ましくは1~4、さらに好ましくは1~2のアルキル基を挙げることができる。なお一般式(9)で表されるモノマーは1種類でもよく、2種以上用いてもよい。

#### 【0045】

前記一般式(10)の  $\text{R}^7$  としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ピフェニル基などの炭素数10以上、通常は10~30、好ましくは10~20の長鎖アルキル基が挙げられる。なお一般式(10)で示されるモノマーは1種類でもよく、2種以上用いてもよい。

#### 【0046】

前記一般式(11)の  $\text{R}^8$  としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基などの炭素数1~6、好ましくは1~4を挙げることができる。 $\text{R}^8$  と結合する反応性ケイ素基としては、例えばトリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基等を挙げることができる。なお一般式(11)で表されるモノマーは1種類でもよく、2種以上用いてもよい。

## 【0047】

この重合には式(9)、(10)、(11)以外のモノマーを併用してもよく、そのようなモノマーとしては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸などのアクリル酸やアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどのアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基を含むモノマーやアクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレンなどのモノマーが挙げられる。この場合、重合した式(9)、(10)、(11)のモノマーの合計が重合したモノマー全体の50%以上、特に70重量%以上であることが好ましい。

## 【0048】

本発明の(II)成分であるエポキシ樹脂としては、従来公知のものを広く使用でき、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂やこれらを水添したエポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ウレタンプレポリマーの末端をエポキシ化したウレタン変性エポキシ樹脂、フッ素化エポキシ樹脂、ポリブタジエンあるいはNBRを含有するゴム変性エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテル等の難燃型エポキシ樹脂等が挙げられる。

## 【0049】

(II)成分の使用量は(I)成分のポリオキシアルキレン重合体100重量部に対して0.1~500部、さらには10~200部の範囲が好ましい。0.1部未満では引張り剪断接着強さが十分得られず、500部を超えると剥離接着強さの低下等の悪影響が出る場合があり好ましくない。

## 【0050】

本発明では、ポリオキシアルキレン重合体(I)とエポキシ樹脂(II)との

相溶性の向上や、配合物の接着性を向上させる等の目的で、更にエポキシ基と反応し得る官能基を分子中に含有する反応性ケイ素基含有化合物、又はエポキシ基と反応性ケイ素基とを分子中に含有する反応性ケイ素基含有化合物を添加することができる。

## 【0051】

本発明のエポキシ基と反応し得る官能基を分子中に含有する反応性ケイ素基含有化合物、又はエポキシ基と反応性ケイ素基とを分子中に含有する反応性ケイ素基含有化合物の具体例としては、例えば $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アニリノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； $\beta$ -カルボキシルエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- $\beta$ -(N-カルボキシルメチルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；アミノ基含有シラン類と各種ケトンとの脱水縮合により得られるケチミン化シラン類等が挙げられる。本発明では、これらシリコン化合物を単独で使用しても良いし、2種以上併用しても良い。斯かるシリコン化合物は、(I)成分と(II)成分の合計量を100部とした場合、通常0.1~20部程度の範囲、好ましくは0.2~10部程度の範囲で配合されるのが良い。

## 【0052】

本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じてシラノール縮合触媒、エポキシ

樹脂硬化剤、種々の充填剤、可塑剤、溶剤やその他の添加剤等を添加することができる。

## 【 0 0 5 3 】

シラノール縮合触媒としては、例えば有機スズ化合物や酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンの反応物、飽和若しくは不飽和の多価カルボン酸又はその酸無水物、有機チタネート化合物等が挙げられる。これらの触媒は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

## 【 0 0 5 4 】

又、エポキシ樹脂硬化剤としては、例えば脂肪族アミンや脂環族アミン、芳香族アミン、ポリアミノアミド、イミダゾール、ジシアンジアミド、エポキシ変性アミン、マンニツヒ変性アミン、マイケル付加変性アミン、ケチミン、酸無水物、アルコール類、フェノール類等が挙げられる。これらの硬化剤は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

## 【 0 0 5 5 】

充填剤の具体例としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、シリカ、酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、カーボンブラック等が挙げられる。これらの充填剤は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

## 【 0 0 5 6 】

可塑剤の例としては、フタル酸エステル類や非芳香族2塩基酸エステル類、リン酸エステル等が挙げられ、比較的高分子量タイプの可塑剤としては、例えば2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類、ポリプロピレングリコールやその誘導体、ポリスチレン類等が挙げられる。これら可塑剤は単独もしくは混合して使用できる。

## 【 0 0 5 7 】

溶剤には、炭化水素類、酢酸エステル類、アルコール類、エーテル類、ケトン類のごとき非反応性のものが挙げられ、このような溶剤であれば特に限定はない。

## 【 0 0 5 8 】

その他の添加剤としては、例えば、水添ヒマシ油、有機ベントナイト、ステアリン酸カルシウム等のタレ防止剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、接着付与剤等が挙げられる。

#### 【0059】

(I)成分、(II)成分を含有する本発明の硬化性樹脂組成物の製造法は特に限定されず、例えば(I)成分、(II)成分を配合し、ミキサー、ロール又はニーダー等を用いて常温下又は加熱下で混練したり、適当な溶剤を少量使用して上記成分を溶解させ、混合したりする等の通常の方法が採用されうる。

#### 【0060】

#### 【実施例】

本発明をより一層明らかにするために、以下具体的な実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### (合成例1)

ポリプロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、平均分子量10,000のポリオキシプロピレングリコールを得た。続いてこの水酸基末端ポリエーテルオリゴマーの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに3-クロロ-2-メチル-1-プロペンを添加して末端の水酸基をメタリル基に変換した。次に得られたオリゴマー500gに対しヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行い、ヘキサンを減圧下留去した後、8%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>で容器内を置換した。これに対して硫黄(1重量%のトルエン溶液)25μl、白金ジビニルジシロキサン錯体(1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン：白金換算で3重量%のキシレン溶液)56μlを加え、攪拌しながら、DMS(ジメトキシメチルシラン)24.2gをゆっくりと滴下した。90℃で5時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去し反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体を得た。得られた重合体の<sup>1</sup>H-NMR分析より、末端への反応性ケイ素基導入率は98%であった。また得られた重合体の数平均分子量は約10,000であった(ポリマーA)。

#### (合成例2)

ポリプロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、平均分子量20,000のポリオキシプロピレングリコールを得た。続いてこの水酸基末端ポリエーテルオリゴマーの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに3-クロロ-2-メチル-1-プロパンを添加して末端の水酸基をメタリル基に変換した。次に得られたオリゴマー500gに対しヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行い、ヘキサンを減圧下留去した後、8%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>で容器内を置換した。これに対して硫黄（1重量%のトルエン溶液）24μl、白金ジビニルジシロキサン錯体（1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン：白金換算で3重量%のキシレン溶液）54μlを加え、攪拌しながら、DMS（ジメトキシメチルシラン）11.5gをゆっくりと滴下した。90℃で10時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去し反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体を得た。得られた重合体の<sup>1</sup>H-NMR分析より、末端への反応性ケイ素基導入率は98%であった。また得られた重合体の数平均分子量は約20,000であった（ポリマーB）。

### （合成例3）

ポリプロピレングリコールを開始剤とし亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、平均分子量10,000のポリオキシプロピレングリコールを得た。続いてこの水酸基末端ポリエーテルオリゴマーの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに3-クロロ-1-プロパンを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。次に得られたオリゴマー500gに対しヘキサン10gを加えて90℃で共沸脱水を行い、ヘキサンを減圧下留去した後、窒素置換した。これに対して白金ジビニルジシロキサン錯体（1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン：白金換算で3重量%のキシレン溶液）30μlを加え、攪拌しながら、DMS（ジメトキシメチルシラン）9.0gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90℃で2時間反応させた後、未反応のDMSを減圧下留去し反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体を得た。得られた重合体の<sup>1</sup>H-NMR分析より、末端への反応性ケイ素基導入率は82%であった。

。また得られた重合体の数平均分子量は約 1 0 , 0 0 0 であった (ポリマー C)。  
。

#### (実施例 1)

ポリマー A を用い、表 1 の組成 (すべて重量部で表す。) で 1 液形組成物を作製し、以下に示す測定を行った。結果を表 2 に示す。

##### (1) 硬化物引張り特性

硬化性樹脂組成物を厚さ 3 mm で硬化させ (2 3 ℃ × 3 日 + 5 0 ℃ × 4 日)、J I S K 6 3 0 1 の 3 号形ダンベルを打ち抜き、引張り速度 2 0 0 mm / min で引張り試験を実施し、5 0 % 伸長時モジュラス (M 5 0)、1 0 0 % 伸長時モジュラス (M 1 0 0)、破断強度 (T B)、破断時伸び (E B) を測定した。

##### (2) 接着強度

引張り剪断接着強さおよび剥離接着強さ (1 8 0 度) を評価した。引張り剪断接着強さは、種々の基材 (アルミニウム A 1 0 5 0 P、ステンレス鋼板 S U S 3 0 4、冷間圧延鋼板、P V C、アクリル、樺材、寸法: 1 0 0 × 2 5 × 2 mm) へ、硬化性樹脂組成物を厚さ 6 0 μ m で塗布し、養生後 (2 3 ℃ × 3 日 + 5 0 ℃ × 4 日)、引張り速度 5 0 mm / min で引張り試験を実施した。剥離接着強さは、J I S H 4 0 0 0 のアルミニウム板 A 1 0 5 0 P (2 0 0 × 2 5 × 0. 1 mm) へ、硬化性樹脂組成物を厚さ約 6 0 μ m で塗布し、養生後 (2 3 ℃ × 3 日 + 5 0 ℃ × 4 日)、引張り速度 2 0 0 mm / min で引張り試験を実施した。

#### (実施例 2)

ポリマー B を用いた以外は実施例 1 と同様とした。結果を表 2 に示す。

#### (比較例 1)

ポリマー C を用いた以外は実施例 1 と同様とした。結果を表 2 に示す。

【0 0 6 1】

【表1】

		実施例		比較例
		1	2	1
ポリマーA		100		
ポリマーB			100	
ポリマーC				100
エポキシ樹脂	エピコート828 <sup>1)</sup>	30	30	30
ケチミン	エピキュアH-30 <sup>1)</sup>	15	15	15
錫触媒	SCAT-1 <sup>2)</sup>	2	2	2
反応性ケイ素基含有化合物	A-187 <sup>3)</sup>	3	3	3
	A-171 <sup>3)</sup>	3	3	3
エポキシ希釈剤	エポライトM-1230 <sup>4)</sup>	3	3	3
溶剤	メチルイソブチルケトン	4	4	4
膠漆炭酸カルシウム	白艶華CCR <sup>5)</sup>	120	120	120

1) 油化シェルエポキシ(株)製, 2) 三共有機合成(株)製,

3) 日本ユニカー(株)製, 4) 共栄社化学(株)製, 5) 白石工業(株)製.

【0062】

【表2】

			実施例		比較例
			1	2	1
ダンベル 引張り物性	M50	MPa	3.20	1.95	2.20
	M100	MPa	—	2.54	3.05
	TB	MPa	3.25	3.38	3.12
	EB	%	55	230	100
引張り剪断 接着強さ	アルミ	MPa	6.01	6.61	5.46
	SUS304	MPa	4.75	4.83	4.13
	冷間圧延鋼板	MPa	4.60	4.79	4.23
	PVC	MPa	3.22	3.83	2.68
	アクリル	MPa	3.36	3.46	3.08
	樺材	MPa	4.00	4.13	3.90
剥離接着強さ	N/25mm		35.8	50.6	34.6



## (実施例 3)

表 3 の組成（すべて重量部で表す。）で 2 液形組成物を作製した以外は実施例 1 と同様の方法で、接着強度を測定とした。結果を表 4 に示す。

## (実施例 4)

ポリマー B を用いた以外は実施例 3 と同様とした。結果を表 4 に示す。

## (比較例 2)

ポリマー C を用いた以外は実施例 3 と同様とした。結果を表 4 に示す。

【0063】

【表 3】

		実施例		比較例
		3	4	2
主 剤	ポリマー A	100		
	ポリマー B		100	
	ポリマー C			100
	膠漆炭酸カルシウム	カルファイン 200M <sup>1)</sup>	98	98
	3 級アミン系硬化剤	TAP <sup>2)</sup>	5	5
	反応性ケイ素基含有 化合物	A-1100 <sup>3)</sup>	3	3
		A-171 <sup>3)</sup>	3	3
	酸化防止剤	ノクラック NS-6 <sup>4)</sup>	3	3
硬 化 剤	チキソ性付与剤	デイスパロン 305 <sup>5)</sup>	4	4
	エポキシ樹脂	エピコート 828 <sup>6)</sup>	50	50
	膠漆炭酸カルシウム	カルファイン 200M <sup>1)</sup>	40	40
	重質炭酸カルシウム	ホワイトン SB <sup>7)</sup>	13	13
	錫触媒	SCAT-1 <sup>8)</sup>	1	1
	—	2-エチルヘキサン酸	1	1

1) 丸尾カルシウム㈱製, 2) 化薬アクゾ㈱製, 3) 日本ユニカー㈱製, 4) 大内新興化学㈱製, 5) 楠本化成㈱製, 6) 油化シェルエポキシ㈱製, 7) 白石カルシウム㈱製, 8) 三共有機合成㈱製。

【0064】

【表 4】

			実施例		比較例
			3	4	2
引張り剪断 接着強さ	アルミ	MPa	6. 3 5	7. 4 7	5. 5 0
	PVC	MPa	3. 9 9	4. 4 2	3. 5 9
	アクリル	MPa	3. 8 2	4. 0 1	3. 6 8
	樺材	MPa	4. 8 4	5. 1 2	4. 1 3
剥離接着強さ	N / 2 5 mm		4 5. 2	6 7. 8	4 1. 0

【0 0 6 5】

【発明の効果】

本発明により、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体とエポキシ樹脂のブレンド硬化物の強靱性、高剥離強度を維持したまま、硬化物の引張り強度や引張り剪断接着強さが向上した接着性の良好な硬化性樹脂組成物を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 強靱でかつ高い接着強度を有する硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (I) 各分子鎖末端に対する反応性ケイ素基の導入率が平均して 85%以上であることを特徴とする反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン重合体、及び (II) エポキシ樹脂を含有する硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

特平 11-028260

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名	鐘淵化学工業株式会社